

# BEST AVAILABLE COPY PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-133262

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-299562

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

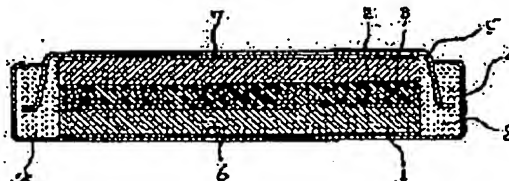
(22)Date of filing : 21.10.1998

(72)Inventor : NAKAJIMA HIROSHI  
WATANABE HIROSHI  
FUJITANI SHIN  
NISHIO KOJI

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the cycle characteristics of nonaqueous electrolyte secondary batteries by employing a positive active material of a high capacity retaining coefficient and appreciable cycle characteristics.

**SOLUTION:** A positive active material is a composite oxide expressed by a composition formula,  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ , where  $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ ,  $0 < d < 0.60$ ,  $1.00 \leq b+c+d \leq 1.15$ ,  $0 < c+d \leq 0.60$ , and the transition metal occupancy rate (e) of the Li layer is in the range of from 0.006 to 0.150, or is a composite oxide given by the composition formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  where the ratio R of the total X-ray diffraction peak intensity of the (012) and (006) planes for a CuK $\alpha$  radiation source to the X-ray diffraction peak intensity of the (101) plane is in the range of from 0.510:1 to 0.700:1.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Empirical formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  (it is  $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ , and  $0 < d < 0.60$ ) the relation of  $1.00 \leq b+c+d \leq 1.15$  and  $0 < c+d \leq 0.60$  -- having -- with the positive electrode which consists of a multiple oxide expressed The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the negative electrode which consists of matter which can occlusion emit a lithium metal or a lithium, and is characterized by the range of the transition-metals pulse duty factor  $e$  of Li layer being  $0.006 \leq e \leq 0.150$  in said multiple oxide.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by the range of the amount  $c$  of Co(es) in said multiple oxide being  $0.20 \leq c \leq 0.50$ .

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by the range of said transition-metals pulse duty factor  $e$  being  $0.020 \leq e \leq 0.130$ .

[Claim 4] Empirical formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  (it is  $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ , and  $0 < d < 0.60$ ) the relation of  $1.00 \leq b+c+d \leq 1.15$  and  $0 < c+d \leq 0.60$  -- having -- with the positive electrode which consists of a multiple oxide expressed It is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the negative electrode which consists of matter which can occlusion emit a lithium metal or a lithium. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by the range of the intensity ratio  $R$  of the sum total reinforcement of the X diffraction peak [ as opposed to the reinforcement of the X diffraction peak of the field (101) in a CuK $\alpha$  line source in said multiple oxide ] of a field (012) and (006) the X diffraction peak of a field being  $0.510 \leq R \leq 0.700$ .

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 4 characterized by the range of said intensity ratio  $R$  being  $0.530 \leq R \leq 0.670$ .

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the positive-electrode ingredient aiming at improving the cycle property of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery in detail with respect to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] A high energy consistency is expected by the high voltage, and, as for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium or a lithium compound as a negative electrode, it succeeds in many researches. And transition-metals oxide, such as lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ), a lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ), a spinel mold lithium manganic acid ghost ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), and a prismatic crystal mold lithium manganic acid ghost ( $\text{LiMnO}_2$ ), is proposed as a positive-electrode ingredient of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery until now. It has tunnel structure and these have stratified or the crystal structure which a lithium ion can frequent.

[0003] However, since cobalt is expensive, the most promising lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) in property in these that is positive active material will become cost quantity. Furthermore, there is also anxiety in respect of supply of a raw material, and the jump of the short supply by change of the state of the world and a price etc. can be considered. On the other hand, although the nickel compound and manganese compound which are the raw material are stabilized by a lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ) and the spinel mold lithium manganic acid ghost ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) in low cost and it is supplied, the lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ) has the same structure as a lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ), and is expected as high capacity and a positive-electrode ingredient for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of the high voltage.

[0004] However, a lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ) needs to improve a cycle property compared with a lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ), and the problem is still left behind as a positive-electrode ingredient of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. Then, although the lithium nickel cobalt manganic acid ghost ( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ) (see JP,5-242891,A and JP,8-37007,A) which improved the lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ) was proposed, as a result of this invention persons' examination, with the above-mentioned compound, change of the crystal structure at the time of charge and discharge was large, the number of cycles took for going on, and there was a problem that an active material was omitted or the current collection engine performance became low.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In this invention, the place which it is made in view of the above-mentioned situation, and is made into the purpose is to offer a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a good cycle property, and its positive active material.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery (the "this invention cell" is called hereafter.) concerning this invention Empirical formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  (it is  $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ , and  $0 < d < 0.60$ ) In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which consists of a multiple oxide expressed, and the negative electrode

which consists a lithium metal or a lithium of matter in which occlusion is possible the relation of  $1.00 \leq b+c+d \leq 1.15$  and  $0 \leq c+d \leq 0.60$  -- having -- It is characterized by the range of the transition-metals pulse duty factor  $e$  of Li layer in said multiple oxide being  $0.006 \leq e \leq 0.150$ . [0007] Here, the transition-metals pulse duty factor is as follows. The transition metals with which a lithium ion is represented by nickel, cobalt, and manganese in the multiple oxide which has the layer structure absorbed and emitted may enter the site into which a lithium ion should go instead of a lithium. The numeric value which expresses these above-mentioned transition metals that entered quantitatively is a transition-metals pulse duty factor. Specifically, it is computed as follows.

[0008] First, 10 degrees - 100 degrees and time between measurements perform powder XRD measurement on the conditions 0.04 degrees and whose measurement speed measuring-range  $2\theta$  (CuKa) is 10 seconds / 0.04 degrees about positive active material. next, the crystal structure model the obtained XRD data and whose site which a space group is R-3m (space group number 166), and the site assumed that a lithium exists is 3a, and is assumed that transition metals exist are 3b and whose site assumed that oxygen exists is 6c -- using -- the transition-metals pulse duty factor of 3a site -- Rietveld -- it computes by law

[0009] this invention person etc. found out that a cycle property was improved, when what has the transition-metals pulse duty factor  $e$  of this multiple oxide  $\text{LiNiCoMnO}_2$  in the range of  $0.006 \leq e \leq 0.150$  was used as positive active material.

[0010] Especially in the above-mentioned nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the case where the range of the amount  $c$  of Co(es) in the multiple oxide which is a positive-electrode ingredient is  $0.20 \leq c \leq 0.50$ , and the range of the transition-metals pulse duty factor  $e$  is  $0.020 \leq e \leq 0.130$  is desirable.

[0011] By the way, the intensity ratio  $R$  of the transition-metals pulse duty factor  $e$  and an X diffraction peak has close relation. The intensity ratio  $R$  of this X diffraction peak is defined as follows. When you analyze a multiple oxide by X-ray diffraction using the source of CuK alpha rays, the X diffraction peak of a field (012) and the X diffraction peak of a field (006) are measured, and let what added these be sum total reinforcement. And the sum total reinforcement to the reinforcement of the X diffraction peak of a field (101) comes out comparatively, and a certain intensity ratio  $R$  is computed. There is close relation (E. Rossen et al., Solid State Ionics, 57, p311 (1992)), and this intensity ratio  $R$  and the above-mentioned transition-metals pulse duty factor  $e$  can also limit the transition-metals pulse duty factor  $e$  by the intensity ratio  $R$ .

[0012] Here, when an intensity ratio  $R$  sets [ the relative intensity of the X diffraction peak of a field (012) ] relative intensity of  $I(006)$  and the X diffraction peak of a field (101) to  $I(101)$  for the relative intensity of  $I(012)$  and the X diffraction peak of a field (006) in the above-mentioned X-ray diffraction analysis, the above-mentioned intensity ratio  $R$  is expressed as follows.

[0013] In the multiple oxide of the  $R = [I(012) + I(006)] / I(101)$  above-mentioned specification presentation, when the range of an intensity ratio  $R$  was  $0.510 \leq R \leq 0.700$ , it found out that a cycle property was improved. And it becomes possible by making an intensity ratio  $R$  into the range of  $0.530 \leq R \leq 0.670$  to raise a cycle property further.

[0014] In addition, as the manufacture approach of the above-mentioned multiple oxide, in the case of solid phase reaction, since the compound which has a single phase was not obtained, it is compoundable by mixing and calcinating nickel, cobalt, the compound hydroxide of manganese, and various lithium compounds (for example, 750 degrees C), and making the cooling rate to 400 degrees C into below 1 degree C / min. Here with the lithium compound as a start raw material A lithium nitrate ( $\text{LiNO}_3$ ), lithium sulfate ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), a lithium chloride ( $\text{LiCl}$ ), A lithium bromide ( $\text{LiBr}$ ), a lithium iodide ( $\text{LiI}$ ), a lithium hydroxide ( $\text{LiOH}$ ), Lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), a lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), a formic acid lithium ( $\text{HCOOLi}$ ), An acetic-acid lithium ( $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ), a benzoic-acid lithium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ ), Lithium citrate ( $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), an oxalic acid lithium ( $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), a pyruvic-acid lithium ( $\text{CH}_3\text{COCOO Li}$ ), lithium stearate ( $\text{LiC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ ), a tartaric-acid lithium ( $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), etc. can be illustrated.

[0015] In addition, about other cell ingredients other than the positive active material used for this invention, a well-known ingredient can be conventionally used especially without a limit as

an object for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries.

[0016] And as a negative-electrode ingredient, a less noble metal oxide is illustrated for potentials, such as carbon materials, such as lithium alloys, such as a lithium metal or a lithium-aluminium alloy which can occlusion emit a lithium and which is the matter, a lithium-lead alloy, and a lithium-tin alloy, a graphite, corks, and an organic substance baking object, and  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ , compared with positive active material.

[0017] Moreover, as a solvent of nonaqueous electrolyte, a mixed solvent with low-boiling point solvents, such as high-boiling point solvents, such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), vinylene carbonate (VC), and butylene carbonate (BC), these and dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), methylethyl carbonate (EMC), 1, 2-diethoxy ethane (DEE), 1, 2-dimethoxyethane (DME), and ethoxy methoxyethane (EME), is illustrated.

[0018]

[Embodiment of the Invention] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited at all by the following example and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

(Experiment 1) In this experiment 1, the multiple oxide of various presentations was prepared and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of a flat form was produced. It divides into the item of the comparison of production of each multiple oxide, its analysis, and a cell property, and the following examples explain.

[Example 1]

(Production of a multiple oxide) The multiple oxide as positive active material was prepared in the following procedures. First, the nickel nitrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) used as a raw material, cobalt sulfate ( $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ ), and manganese acetate ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) are mixed by the mole ratio of 1.000:0.003:0.003. Next, it put into the ethyl alcohol water solution of 50 volume %, and agitated violently. And the aqueous ammonia of 30 volume % was added, sediment was obtained, and the sediment and lithium nitrate ( $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ) were mixed by 1.006:0.994. The mixture was calcinated at 750 degrees C in the oxygen ambient atmosphere for 12 hours, and the multiple oxide A1 was obtained by cooling after that. In addition, the cooling rate to 400 degrees C is set to 0.8 degrees C / min.

[0019] When this multiple oxide 1 was analyzed by powder X diffraction measurement, it turned out that it is the stratified compound which has Li (lithium) layer which has hexagonal structure. In order to investigate a crystal structure parameter, measuring-range 2theta ( $\text{CuK}\alpha$ ) Moreover, 10-100 degrees, Time between measurements 0.04 degrees, The XRD data which measurement speed measured at 10 seconds / 0.04 degrees A Rietveld analyzer "Rietan94 (F.) [ Izumi, "The Rietveld Methode (R. A.Young, Editor)", Chap.13, ] [ Oxford University ] When elaboration was carried out using Press and Oxford (1993)", the transition-metals pulse duty factor  $\epsilon$  of Li layer of a multiple oxide A1 was 0.006.

[0020] Furthermore, when asked for the intensity ratio R to the reinforcement of the X diffraction peak of a field (101) of the sum total reinforcement of the X diffraction peak of a field (012), and the X diffraction peak of a field (006), the intensity ratio R was 0.510.

[0021] (Production of this invention cell) The above-mentioned multiple oxide 1 was ground until the median size was set to 1 micrometer with the jet mill. as this multiple oxide 1 and an electric conduction agent -- acetylene black and the polyvinylidene fluoride as a binder -- the ratio of the weight ratio 90:6:4 -- kneading -- a positive electrode -- the mixture was produced. this positive electrode -- after carrying out pressurization molding of the mixture by the pressure of 2 t/cm<sup>2</sup> disc-like [ with a diameter of 20mm ], it heat-treated under the 2-hour vacuum at 250 degrees C, and the positive electrode was produced.

[0022] What, on the other hand, pierced the rolled plate of the lithium-aluminium alloy which has predetermined thickness to disc-like [ with a diameter of 20mm ] as a negative electrode was used.

[0023] Moreover, as the electrolytic solution, what melted  $\text{LiPF}_6$  [ one mol / / ] l. was prepared and prepared for the mixed solvent of the volume ratio 1:2:1 of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate.

[0024] The flat mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced using the above

forward negative electrode and electrolytic solution. In addition, the capacity factor of a positive electrode and a negative electrode set to capacity =1:1.1 [ of a positive electrode ] of a capacity:negative electrode, and used the polypropylene film of ionic permeability for the separator.

[0025] Drawing 1 is the mimetic diagram of the cross section of the produced this invention cell. this invention cell shown in drawing 1 consists of the separator 3 which isolates a positive electrode 1 and a negative electrode 2, and these two electrodes, the positive-electrode can 4, the negative-electrode can 5, the positive-electrode charge collector 6, a negative-electrode charge collector 7, and insulating packing 8 of polypropylene nature. The positive electrode 1 and the negative electrode 2 are held in the cell case where counter through the separator 3 which sank in and the forward negative-electrode cans 4 and 5 form nonaqueous electrolyte, and through the positive-electrode charge collector 6, with the positive-electrode can 4, it can connect with the negative-electrode can 5 through the negative-electrode charge collector 7, and they can take [ a positive electrode 1 ] out a negative electrode 2 now to the exterior again by making into electrical energy chemical energy produced inside the cell.

As an example 2 -- a [example 12] multiple oxide, manganese acetate ( $\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})$ ) was mixed with nickel nitrate (nickel2 ( $\text{NO}_3$ )) and cobalt sulfate ( $\text{Co}_2(\text{SO}_4)$ ) by the mole ratio of 0.903:0.100:0.003, and it put into the ethyl alcohol water solution of 50 volume %, and agitated. And the aqueous ammonia of 30 volume % was added, sediment was obtained, that sediment and lithium nitrate ( $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ) were mixed by 1.006:0.994, this mixture was calcinated at 750 degrees C in the oxygen ambient atmosphere for 12 hours, it cooled by the cooling rate of 0.8 degrees C / min to 400 degrees C after that, and the multiple oxide A2 was obtained.

[0026] the same procedure as this -- the manganese of a raw material -- a mixing ratio (mole ratio) -- 0.003 -- fixed -- carrying out -- nickel/cobalt -- only the mixing ratio was changed with 0.803:0.200, 0.703:0.300, 0.603:0.400, 0.503:0.500, and 0.406:0.597, and multiple oxide A3, multiple oxide A4, multiple oxide A5, the multiple oxide A6, and the multiple oxide A7 were obtained.

[0027] moreover, the cobalt of a raw material -- a mixing ratio (mole ratio) -- 0.003 -- fixed -- carrying out -- nickel/manganese -- only the mixing ratio was changed with 0.803:0.200, 0.603:0.400, and 0.406:0.597, and a multiple oxide B1, multiple oxide B-2, and a multiple oxide B3 were obtained.

[0028] Furthermore, multiple oxides C1 and C2 were obtained for the mixing ratio (mole ratio) of nickel / cobalt / manganese as 0.406:0.300:0.300 and 0.606:0.200:0.200.

Manganese acetate ( $\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})$ ) was mixed with [examples 1-5 of comparison] nickel nitrate (nickel2 ( $\text{NO}_3$ )), and cobalt sulfate ( $\text{Co}_2(\text{SO}_4)$ ) by the mole ratio of 1.003:0:0.003, and it put into the ethyl alcohol water solution of 50 volume %, and agitated violently. And the aqueous ammonia of 30 volume % was added, sediment was obtained, the sediment and lithium nitrate ( $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ) were mixed by 1.006:0.994, the mixture was calcinated at 750 degrees C in the oxygen ambient atmosphere for 12 hours, the cooling rate to 400 degrees C cooled at the rate of 0.8 degrees C / min, and the multiple oxide X1 was obtained.

[0029] the same procedure as this -- the nickel / cobalt / manganese of a raw material -- only the mixing ratio (mole ratio) was changed with 1.003:0.003:0, 0.403:0.600:0.003, 0.403:0.003:0.600, and 0.400:0.303:0.303, and the multiple oxide X2, the multiple oxide X3, the multiple oxide X4, and the multiple oxide X5 were obtained.

After mixing the [example 6 of comparison] lithium-hydroxide monohydrate ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), 4 oxidization 3 cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), gamma- $\text{MnOOH}$ , and nickel hydroxide (nickel2 ( $\text{OH}$ )) by the mole ratio of 1.000:0.600:0.200:0.200, it cast to the tablet, and it calcinated at 600 degrees C in the oxygen ambient atmosphere for 24 hours. And it mixed, after lowering the temperature to a room temperature and the mortar ground, and the multiple oxide X6 was obtained by casting to a tablet again and calcinating at 850 degrees C in an oxygen ambient atmosphere for 24 hours. In addition, this multiple oxide X6 is compounded according to the technique shown in JP,8-37003,A (conventional technique).

[0030] When the multiple oxides A1-A7 obtained as above, B1-B3, C1-C2, and X1-X6 were analyzed by powder X diffraction measurement, respectively, all the multiple oxides were

stratified compounds which have single-phase hexagonal structure. Furthermore, the crystal structure parameter of each multiple oxides A1-A7, B1-B3, C1-C2, and X1-X6 was analyzed by the same technique as an example 1. and those transition metals -- a mixing ratio, the transition-metals pulse duty factor  $e$ , and an intensity ratio  $R$  are shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

電池	正極活物質	遷移金属混合比			遷移金属 占有率 $e$	強度比 $R$
		Ni	Co	Mn		
実施例 1	複合酸化物 A1	1.000	0.003	0.003	0.006	0.510
実施例 2	複合酸化物 A2	0.903	0.100	0.003	0.007	0.514
実施例 3	複合酸化物 A3	0.803	0.200	0.003	0.007	0.513
実施例 4	複合酸化物 A4	0.703	0.300	0.003	0.006	0.511
実施例 5	複合酸化物 A5	0.603	0.400	0.003	0.007	0.513
実施例 6	複合酸化物 A6	0.503	0.500	0.003	0.007	0.514
実施例 7	複合酸化物 A7	0.406	0.597	0.003	0.007	0.513
実施例 8	複合酸化物 B1	0.800	0.003	0.203	0.008	0.516
実施例 9	複合酸化物 B2	0.600	0.003	0.403	0.009	0.519
実施例 10	複合酸化物 B3	0.406	0.003	0.597	0.010	0.520
実施例 11	複合酸化物 C1	0.406	0.300	0.300	0.008	0.517
実施例 12	複合酸化物 C2	0.606	0.200	0.200	0.007	0.514
比較例 1	複合酸化物 X1	1.003	0	0.003	0.006	0.511
比較例 2	複合酸化物 X2	1.003	0.003	0	0.006	0.512
比較例 3	複合酸化物 X3	0.403	0.600	0.003	0.006	0.511
比較例 4	複合酸化物 X4	0.403	0.003	0.600	0.009	0.519
比較例 5	複合酸化物 X5	0.400	0.303	0.303	0.008	0.517
比較例 6	複合酸化物 X6	0.600	0.200	0.200	0.001	0.389

In addition, as Table 1, the transition-metals pulse duty factor  $e$  of Li layer of multiple oxides A2-C2 and multiple oxides X1-X5 is 0.006 or more altogether, and 0.510 or more have been the intensity ratio  $R$  altogether.

(Cycle property of a cell) Next, using each above-mentioned multiple oxide, the cell was produced like the above-mentioned example 1, and the cycle property of a cell was compared. The experiment conditions at this time are the things of making it discharge to discharge-final-voltage 2.8V by discharge current 0.15 mA-cm<sup>-2</sup>, after making it charge to charge termination electrical-potential-difference 4.2V by charging current 0.15 mA-cm<sup>-2</sup>. And it asked for the capacity maintenance factor after 50 cycles.

[0032] This result is shown in Table 2.

[0033]

[Table 2]



電池	正極活物質	容量維持率 (%)
実施例 1	複合酸化物 A1	95.0
実施例 2	複合酸化物 A2	95.7
実施例 3	複合酸化物 A3	96.6
実施例 4	複合酸化物 A4	97.2
実施例 5	複合酸化物 A5	97.5
実施例 6	複合酸化物 A6	96.7
実施例 7	複合酸化物 A7	95.2
実施例 8	複合酸化物 B1	95.1
実施例 9	複合酸化物 B2	95.2
実施例 10	複合酸化物 B3	95.8
実施例 11	複合酸化物 C1	96.9
実施例 12	複合酸化物 C2	96.7
比較例 1	複合酸化物 X1	90.0
比較例 2	複合酸化物 X2	90.1
比較例 3	複合酸化物 X3	92.0
比較例 4	複合酸化物 X4	91.9
比較例 5	複合酸化物 X5	92.0
比較例 6	複合酸化物 X6	90.1

From this, it is understood that the discharge capacity maintenance factor after 50 cycles of an example 1 (multiple oxide A1) is 95.0%. Moreover, all the capacity maintenance factors after 50 cycles of examples 2–12 became 95% or more. The capacity maintenance factor of the multiple oxide (A3, A4, A5, A6, C1, C2) especially whose amount of Co permutations is within the limits of 0.20–0.50 was good.

[0034] In addition, in an empirical formula  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ , it is indispensable about a cobalt content to contain the amount c of cobalt from the comparison of an example 1 (multiple oxide A1) and the example 1 (multiple oxide X1) of a comparison, and to make size, i.e., cobalt, contain from 0. Moreover, as a upper limit of the amount of cobalt, it is necessary from the comparison of an example 7 (multiple oxide A7) and the example 3 (multiple oxide X3) of a comparison to make it smaller than 0.6. Consequently, the amount of cobalt (mole ratio) serves as the range of  $0 < d < 0.60$ .

[0035] Next, if it observes about the amount of manganese, it is more indispensable than contrast of an example 1 (multiple oxide A1) and the example 2 (multiple oxide X2) of a comparison that the minimum of the amount d of manganese makes size, i.e., manganese, contain from 0. Moreover, as an upper limit of the amount of manganese, it is more indispensable than the comparison of an example 10 (multiple oxide B3) and the example 4 (multiple oxide X4) of a comparison to make it smaller than 0.6. Consequently, the amount of manganese (mole ratio) serves as the range of  $0 < c < 0.60$ .

[0036] Furthermore, in the above-mentioned empirical formula, it is more indispensable than the comparison of an example 11 (multiple oxide C1) and the example 5 (multiple oxide X5) of a comparison in this invention that the sum of the amount c of cobalt and the amount d of manganese carries out to 0.6 or less. Therefore, it needs to be referred to as  $0 < c + d < 0.6$  in an empirical formula.

[0037] On the other hand, the capacity maintenance factor after 50 cycles of the example 1 of a comparison – the example 6 of a comparison was 92% or less. From this, the Hideyasu nature of the multiple oxide in connection with this invention is understood.

(Experiment 2) In this experiment 2, the amount of cobalt and the manganese used is fixed, the amount of nickel was changed, positive active material was prepared, the transition-metals pulse duty factor e and the value of an intensity ratio R were changed, and the cell was produced. As a raw material of a [examples 13–17] multiple oxide, manganese acetate ( $\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})$ ) was mixed with nickel nitrate (nickel2 ( $\text{NO}_3$ )) and cobalt sulfate ( $\text{Co}_2(\text{SO}_4)$ ) by the mole ratio of

1.144:0.003:0.003. This mixture was put into the ethyl alcohol water solution of 50 volume %, and was agitated violently. And the aqueous ammonia of 30 volume % was added, sediment was obtained, the sediment and lithium nitrate (Li (NO<sub>3</sub>)) were mixed by 1.150:0.850, the mixture was calcinated at 750 degrees C in the oxygen ambient atmosphere for 12 hours, the cooling rate to 400 degrees C cooled at the rate of 0.8 degrees C / min, and the multiple oxide D1 was obtained. the same procedure as this — the nickel / cobalt / manganese of a raw material — only the mixing ratio and the mixing ratio (mole ratio) of transition-metals sediment and a lithium nitrate (Li (NO<sub>3</sub>)) were changed with 1.124:0.003:0.003, 1.130:0.870 and 1.094:0.003:0.003, 1.100:0.900 and 1.044:0.003:0.003, 1.050:0.950 and 1.014:0.003:0.003, and 1.020:0.980, and the multiple oxide D2, the multiple oxide D3, the multiple oxide D4, and the multiple oxide D5 were obtained.

Manganese acetate (Mn<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>COO)) was mixed with nickel nitrate (nickel<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)) and cobalt sulfate (Co<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)) by the mole ratio of 1.150:0.003:0.003 as a raw material of the [examples 7 and 8 of comparison] multiple oxide. This mixture was put into the ethyl alcohol water solution of 50 volume %, and was agitated violently. And the aqueous ammonia of 30 volume % was added, sediment was obtained, the sediment and lithium nitrate (Li (NO<sub>3</sub>)) were mixed by 1.156:0.844, the mixture was calcinated at 750 degrees C in the oxygen ambient atmosphere for 12 hours, the cooling rate to 400 degrees C cooled at the rate of 0.8 degrees C / min, and the multiple oxide Y1 was obtained. the same procedure as this — the nickel / cobalt / manganese of a raw material — only the mixing ratio and the mixing ratio of transition-metals sediment and a lithium nitrate (Li (NO<sub>3</sub>)) were changed with 0.999:0.003:0.003 and 1.005:0.995, and the multiple oxide Y2 was obtained.

[0038] When the above-mentioned multiple oxide was analyzed by powder X diffraction measurement, respectively, all the multiple oxides were stratified compounds which have single-phase \*\*\*\*\* and have Li layer. Furthermore, the crystal structure parameter of each multiple oxide was analyzed by the same technique as the above-mentioned example 1.

[0039] The measurement result of the parameter of this crystal structure is collectively shown in Table 3. The transition-metals pulse duty factor  $e$  of Li layer of multiple oxides D1–D5 was within the limits of 0.006–0.150 altogether, and the intensity ratio  $R$  was within the limits of 0.510–0.700 altogether.

[0040]

[Table 3]

電池	正極活物質	遷移金属混合比			遷移金属 占有率 $e$	強度比 $R$
		Ni	Co	Mn		
比較例 7	複合酸化物 Y1	1.150	0.003	0.003	0.157	0.725
実施例 13	複合酸化物 D1	1.144	0.003	0.003	0.150	0.700
実施例 14	複合酸化物 D2	1.124	0.003	0.003	0.130	0.670
実施例 15	複合酸化物 D3	1.094	0.003	0.003	0.102	0.631
実施例 16	複合酸化物 D4	1.044	0.003	0.003	0.052	0.584
実施例 17	複合酸化物 D5	1.014	0.003	0.003	0.020	0.530
実施例 1	複合酸化物 A1	1.000	0.003	0.003	0.006	0.510
比較例 8	複合酸化物 Y2	0.999	0.003	0.003	0.005	0.507

Next, using each above-mentioned multiple oxides D1–D5, the positive electrode was produced by the same technique as an example 1, the lithium secondary battery was produced, and the cycle property after cell 50 cycle was compared. The experiment conditions at this time are the same as that of the above-mentioned experiment 1.

[0041] This result is shown in Table 4.

[0042]

[Table 4]

電池	正極活物質	容量維持率 (%)
比較例 7	複合酸化物 Y1	92.0
実施例 13	複合酸化物 D1	95.1
実施例 14	複合酸化物 D2	96.5
実施例 15	複合酸化物 D3	97.4
実施例 16	複合酸化物 D4	97.9
実施例 17	複合酸化物 D5	96.5
実施例 1	複合酸化物 A1	95.0
比較例 8	複合酸化物 Y2	91.9

All the capacity maintenance factors after 50 cycles of examples 13 (multiple oxide D1)–17 (multiple oxide D5) were 95% or more. Especially the capacity maintenance factor of the multiple oxide whose transition–metals pulse duty factor  $e$  of Li layer is within the limits of 0.020–0.130, and the multiple oxide whose intensity ratio  $R$  is within the limits of 0.530–0.670 was good.

[0043] This is considered because change of the crystal structure of the positive active material by which it is accompanied in the case of a charge and discharge test became small by the case where the transition–metals pulse duty factors  $e$  of a lithium layer are 0.006–0.150.

[0044] In addition, it is necessary to make the upper limit of the amount  $b$  of nickel smaller than 1.15, and it needs to make the sum of the amount  $b$  of nickel, the amount  $c$  of cobalt, and the amount  $d$  of manganese 1.15 or less in an empirical formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  from contrast of an example 13 (multiple oxide D1) and the example 7 (multiple oxide Y1) of a comparison.

[0045] The above fact to an empirical formula is  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  (it is the range of  $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ , and  $0 < d < 0.60$  (mole ratio)). further —  $1.00 \leq b+c+d \leq 1.15$  and  $0 < c+d \leq 0.60$  — it is — it is expressed and the transition–metals pulse duty factor  $e$  of Li (lithium) layer is within the limits of  $0.006 \leq e \leq 0.150$  — Or the sum total reinforcement of the X diffraction peak in CuK $\alpha$  of the field (012) of an empirical formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  (it is the range of  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ , and  $0 < d < 0.60$ ), and the X diffraction peak of a field (006), (101) By using the positive active material characterized by the intensity ratio  $R$  to the reinforcement of the X diffraction peak of a field being within the limits of  $0.510 \leq R \leq 0.700$ , the cycle property of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery improved.

[Detailed description]

According to this invention, a capacity maintenance factor can offer a high nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a good cycle property, and its positive active material, and the industrial value is very large as explained in full detail above.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view having shown the internal structure of the cell of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Positive Electrode
  - 2 Negative Electrode
  - 3 Separator
  - 4 Positive-Electrode Can
  - 5 Negative-Electrode Can
  - 6 Positive-Electrode Charge Collector
  - 7 Negative-Electrode Charge Collector
  - 8 Insulating Packing
- 

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

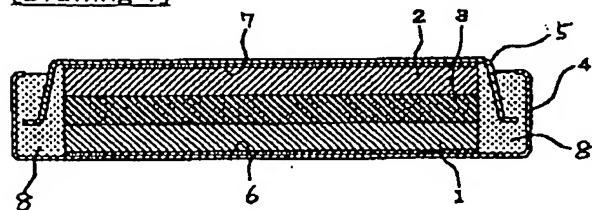
3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-133262  
(P2000-133262A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-299562

(22) 出願日 平成10年10月21日 (1998.10.21)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 中島 宏

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100111383

弁理士 芝野 正雅

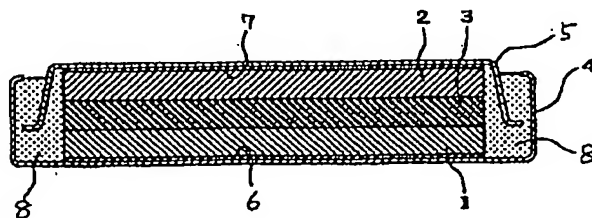
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水系電解液二次電池において、容量維持率が高くサイクル特性の良好な及びその正極活物質を提供し、電池のサイクル特性を向上する。

【解決手段】 正極活物質として、組成式  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  ( $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ ,  $0 < d < 0.60$  であって、 $1.00 \leq b+c+d \leq 1.15$ ,  $0 < c+d \leq 0.60$  の関係を有する) で表される複合酸化物において、Li 層の遷移金属占有率  $e$  が  $0.006 \leq e \leq 0.150$  の範囲であるもの、若しくは、組成式  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  において、且つ CuK $\alpha$  線源での (101) 面の X 線回折ピークの強度に対する、(012) 面の X 線回折ピーク及び (006) 面の X 線回折ピークの合計強度の強度比  $R$  が、 $0.510 \leq R \leq 0.700$  の範囲であるものを使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  ( $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ ,  $0 < d < 0.60$ であって、 $1.00 \leq b + c + d \leq 1.15$ ,  $0 < c + d \leq 0.60$ の関係を有する)で表される複合酸化物からなる正極と、リチウム金属又はリチウムを吸蔵放出可能な物質からなる負極を備えた非水電解液二次電池であって、前記複合酸化物において、Li層の遷移金属占有率 $e$ が $0.06 \leq e \leq 0.150$ の範囲であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 前記複合酸化物におけるCo量 $c$ が、 $0.20 \leq c \leq 0.50$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 前記遷移金属占有率 $e$ が、 $0.020 \leq e \leq 0.130$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  ( $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ ,  $0 < d < 0.60$ であって、 $1.00 \leq b + c + d \leq 1.15$ ,  $0 < c + d \leq 0.60$ の関係を有する)で表される複合酸化物からなる正極と、リチウム金属又はリチウムを吸蔵放出可能な物質からなる負極を備えた非水電解液二次電池であって、前記複合酸化物が、CuK $\alpha$ 線源での(101)面のX線回折ピークの強度に対する、(012)面のX線回折ピーク及び(006)面のX線回折ピークの合計強度の強度比 $R$ が、 $0.510 \leq R \leq 0.700$ の範囲であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項5】 前記強度比 $R$ が、 $0.530 \leq R \leq 0.670$ の範囲であることを特徴とする請求項4記載の非水系電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系電解液二次電池に係わり、詳しくは非水系電解液二次電池のサイクル特性を改善することを目的とした、正極材料の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水系電解液二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、多くの研究が為されている。そして、これまでに非水系電解液二次電池の正極材料として、リチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )、スピネル型リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、斜方晶型リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMnO}_2$ )などの遷移金属酸化物が提案されている。これらは、層状もしくはトンネル構造を有しており、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。

【0003】しかし、これらのなかで特性的に最も有望な正極活物質であるリチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )は、コバルトが高価であるためにコスト高となってしまう。

う。更に、原料の供給面で不安もあり、世界情勢の変化による供給不足、価格の高騰などが考えられる。一方、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )やスピネル型リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )は、その原料であるニッケル化合物やマンガン化合物が低コストで安定して供給されるが、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )はリチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )と同様の構造を有しており、高容量かつ高電圧の非水系電解液二次電池用正極材料として期待されている。

10 【0004】但し、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )は、リチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )に比べてサイクル特性を改善する必要がある、非水系電解液二次電池の正極材料として未だ問題が残されている。そこで、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )を改良したリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物( $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ) (特開平5-242891号公報、特開平8-37007号公報を参照)が提案されているが、本発明者らが検討した結果、上記の化合物では充放電時の結晶構造の変化が大きく、サイクル数が進行するに連れて、活物質が脱落したり、集電性能が低くなるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、上記の事情を鑑みなされたものであって、その目的とするところは、サイクル特性の良好な非水系電解液二次電池及びその正極活物質を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する為には、本発明に係わる非水系電解液二次電池(以下、「本発明電池」と称する。)は、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  ( $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ ,  $0 < d < 0.60$ であり、 $1.00 \leq b + c + d \leq 1.15$ ,  $0 < c + d \leq 0.60$ の関係を有する)で表される複合酸化物からなる正極と、リチウム金属又はリチウムを吸蔵可能な物質からなる負極を備えた非水電解液二次電池において、前記複合酸化物におけるLi層の遷移金属占有率 $e$ が $0.006 \leq e \leq 0.150$ の範囲であることを特徴とする。

【0007】ここで、遷移金属占有率とは、次のとおりである。リチウムイオンが吸収・放出される層状構造を有する複合酸化物中において、ニッケル、コバルト、マンガンに代表される遷移金属が、リチウムイオンが入るべきサイトに、リチウムに取って代わって、入り込む場合がある。この入り込んだ上記遷移金属を定量的に表わす数値が遷移金属占有率である。具体的には、以下のとおり算出される。

【0008】まず、正極活物質を、測定範囲 $2\theta$  (CuK $\alpha$ )が $10^\circ \sim 100^\circ$ 、測定間隔が $0.04^\circ$ 、測定スピードが $10\text{秒}/0.04^\circ$ の条件で粉末XRD測定を行う。次に、得られたXRDデータと、空間群が $R-3m$ (空間群ナンバ166)で、リチウムが存在すると仮定されるサイトが $3a$ で、遷移金属が存在すると仮定されるサイトが $3b$ で、酸素が存

在すると仮定されるサイトが6cである結晶構造モデルとを用い、3aサイトの遷移金属占有率をRietveld法で算出するというものである。

【0009】本発明者等は、この複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2$ の遷移金属占有率 $e$ が、 $0.006 \leq e \leq 0.150$ の範囲にあるものが正極活物質として使用されると、サイクル特性が改善されることを見出した。

【0010】上記非水系電解液二次電池においては、特に、正極材料である複合酸化物におけるCo量 $c$ が $0.20 \leq c \leq 0.50$ の範囲であり、遷移金属占有率 $e$ が $0.020 \leq e \leq 0.130$ の範囲である場合が好ましい。

【0011】ところで、遷移金属占有率 $e$ と、X線回折ピークの強度比 $R$ とは、密接な関係がある。このX線回折ピークの強度比 $R$ は、次のとおり定義される。複合酸化物を $\text{CuK}\alpha$ 線源を用いてX線回折分析を行った場合、(012)面のX線回折ピークと(006)面のX線回折ピークとを測定し、これらを足し合わせたものを合計強度とする。そして、(101)面のX線回折ピークの強度に対する、合計強度の割合である強度比 $R$ が算出される。この強度比 $R$ と、上記遷移金属占有率 $e$ とは、密接な関係があり (E. Rossen et al., Solid State Ionics, 57, p311 (1992))、遷移金属占有率 $e$ を強度比 $R$ で限定することも可能である。

【0012】ここで、強度比 $R$ は、上記X線回折分析において、(012)面のX線回折ピークの相対強度を $I(012)$ 、(006)面のX線回折ピークの相対強度を $I(006)$ 、(101)面のX線回折ピークの相対強度を $I(101)$ とした場合、上記強度比 $R$ は、次のように表わされる。

$$【0013】 R = [I(012) + I(006)] / I(101)$$

上記特定組成の複合酸化物において、強度比 $R$ が $0.510 \leq R \leq 0.700$ の範囲であればサイクル特性が改善されることを見出した。そして、強度比 $R$ を $0.530 \leq R \leq 0.670$ の範囲とすることによって、サイクル特性を一層向上させることが可能となる。

【0014】尚、上記複合酸化物の製造方法としては、固相反応の場合では単一相を有する化合物が得られなかったため、ニッケルとコバルトとマンガンの複合水酸化物と、各種リチウム化合物とを混合して焼成（例えば750℃）し、400℃までの冷却速度を1℃/min以下とすることによって、合成することができる。ここで、出発原料としてのリチウム化合物とは、硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ )、硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ )、臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ )、ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ )、水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ )、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、蟻酸リチウム ( $\text{HCOOLi}$ )、酢酸リチウム ( $\text{CH}_3\text{COOLi}$ )、安息香酸リチウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ )、クエン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )、シュウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、ピルビン酸リチウム ( $\text{CH}_3\text{COCOOLi}$ )、ステアリン酸リチウム ( $\text{LiC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ )、酒石酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )などを例示することができる。

【0015】尚、本発明に使用する正極活物質以外の他の電池材料については、非水系電解液二次電池用として、従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

【0016】そして、負極材料としては、リチウム金属、または、リチウムを吸蔵放出可能な物質であるリチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金などのリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ などの電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

【0017】また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の高沸点溶媒や、これらとジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (EMC)、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、エトキシメトキシエタン (EME) などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

(実験1) この実験1では、各種組成の複合酸化物を準備し、扁平形の非水系電解液二次電池を作製した。以下の実施例では、各複合酸化物の作製、その分析、電池特性の比較という項目に分けて、説明していく。

#### 【実施例1】

(複合酸化物の作製) 正極活物質としての複合酸化物を、以下の手順で準備した。まず、原料となる硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) と、硫酸コバルト ( $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ ) と、酢酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) とを1.000 : 0.003 : 0.003のモル比で混合する。次に、50体積%のエチルアルコール水溶液に入れて激しく攪拌した。そして、30体積%のアモニア水を加えて沈殿物を得、その沈殿物と硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) とを、1.006 : 0.994で混合した。その混合物を酸素雰囲気中で750℃で12時間焼成し、その後冷却することによって複合酸化物A1を得た。尚、400℃までの冷却速度は0.8℃/minとしている。

【0019】この複合酸化物1を粉末X線回折測定で分析したところ、六方晶構造を有するLi (リチウム) 層を有する層状化合物であることが判った。また、結晶構造パラメータを調べるため、測定範囲 $2\theta$  (CuK $\alpha$ ) が10~100°、測定間隔が0.04°、測定スピードが10秒/0.04°で測定したXRDデータをRietveld解析プログラム「Rietan94 (F. Izumi, "The Rietveld Methode (R. A. Young, Editor)", Chap.13, Oxford University Press, Oxford (1993))」を用いて精密化したところ、複合酸化物A1のLi層の遷移金属占有率 $e$ は0.006であった。



【0020】更に、(012)面のX線回折ピークと(006)面のX線回折ピークとの合計強度の、(101)面のX線回折ピークの強度に対する強度比Rを求めたところ、強度比Rは0.510であった。

【0021】(本発明電池の作製)上記複合酸化物1を、ジェットミルでメジアン径が $1\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。この複合酸化物1と、導電剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4の比率で混練して正極合剤を作製した。この正極合剤を $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で直径20mmの円板状に

加圧成型した後、250℃で2時間真空下で熱処理して、正極を作製した。

【0022】一方、負極としては、所定の厚みを有するリチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径20mmの円板状に打ち抜いたものを使用した。

【0023】また、電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:2:1の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶かしたものを調製、準備した。

【0024】以上の正負極及び電解液を用いて扁平型非水系電解液二次電池を作製した。尚、正極と負極の容量比は、正極の容量:負極の容量=1:1.1とし、セパレータにはイオン透過性のポリプロピレンフィルムを用いた。

【0025】図1は作製した本発明電池の断面の模式図である。図1に示す本発明電池は、正極1及び負極2、これら両電極を隔離するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン性の絶縁バックリング8からなる。正極1及び負極2は非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負極缶4、5が形成する電池ケース内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【実施例2～実施例12】複合酸化物として、硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )と硫酸コバルト( $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ )と酢酸マンガ  
ン( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )を0.903:0.100:0.003のモル比で混合し、50体積%のエチルアルコール水溶液に入れて攪拌した。そして、30体積%のアンモニア水を加えて沈殿物を  
得て、その沈殿物と硝酸リチウム( $\text{Li}(\text{NO}_3)$ )を1.006:0.994で混合し、この混合物を酸素雰囲気中で750℃で12時間焼成し、その後400℃まで冷却速度0.8℃/minで冷却して、複合酸化物A2を得た。

【0026】これと同様の手順により原料のマンガ  
ン混合比(モル比)は0.003と一定にして、ニッケル/コバ

ルト混合比のみを0.803:0.200、0.703:0.300、0.603:0.400、0.503:0.500、0.406:0.597と変化させて、複合酸化物A3、複合酸化物A4、複合酸化物A5、複合酸化物A6、複合酸化物A7を得た。

【0027】また、原料のコバルト混合比(モル比)は0.003と一定にして、ニッケル/マンガ  
ン混合比のみを0.803:0.200、0.603:0.400、0.406:0.597と変化させて、複合酸化物B1、複合酸化物B2、複合酸化物B3を得た。

【0028】更に、ニッケル/コバルト/マンガ  
ン混合比(モル比)を、0.406:0.300:0.300、0.606:0.200:0.200として複合酸化物C1、C2を得た。

【比較例1～5】硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )と硫酸コバルト( $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ )と酢酸マンガ  
ン( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )を1.003:0:0.003のモル比で混合し、50体積%のエチルアルコール水溶液に入れて激しく攪拌した。そして、30体積%のアンモニア水を加えて沈殿物を  
得て、その沈殿物と硝酸リチウム( $\text{Li}(\text{NO}_3)$ )を1.006:0.994で混合し、その混合物を酸素雰囲気中で750℃で12時間焼成し、400℃までの冷却速度が0.8℃/minの速度で冷却して複合酸化物X1を得た。

【0029】これと同様の手順により原料のニッケル/コバルト/マンガ  
ン混合比(モル比)のみを1.003:0.003:0:0.403:0.600:0.003、0.403:0.003:0.600、0.400:0.303:0.303と変化させて、複合酸化物X2、複合酸化物X3、複合酸化物X4、複合酸化物X5を得た。

【比較例6】水酸化リチウム-水和物( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )と四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )と $\gamma\text{-MnOOH}$ と水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )を1.000:0.600:0.200:0.200のモル比で混合した後に錠剤に成型し、酸素雰囲気中で600℃で24時間焼成した。そして、室温まで降温した後に乳鉢で粉砕してから混合し、再度錠剤に成型して酸素雰囲気中で850℃で24時間焼成することによって複合酸化物X6を得た。尚、この複合酸化物X6は、特開平8-37003号公報(従来技術)に示された技術に従い合成されたものである。

【0030】以上のとおり得た複合酸化物A1～A7、B1～B3、C1～C2、X1～X6を、それぞれ粉末X線回折測定で分析したところ、すべての複合酸化物は単相の六方晶構造を有する層状化合物であった。更に、各複合酸化物A1～A7、B1～B3、C1～C2、X1～X6の結晶構造パラメータを、実施例1と同様な手法で解析した。そして、それらの遷移金属混合比、遷移金属占有率e、強度比Rを、表1に示す。

【0031】

【表1】

電池	正極活物質	遷移金属混合比			遷移金属 占有率 $e$	強度比 R
		Ni	Co	Mn		
実施例 1	複合酸化物 A1	1.000	0.003	0.003	0.006	0.510
実施例 2	複合酸化物 A2	0.903	0.100	0.003	0.007	0.514
実施例 3	複合酸化物 A3	0.803	0.200	0.003	0.007	0.513
実施例 4	複合酸化物 A4	0.703	0.300	0.003	0.006	0.511
実施例 5	複合酸化物 A5	0.603	0.400	0.003	0.007	0.513
実施例 6	複合酸化物 A6	0.503	0.500	0.003	0.007	0.514
実施例 7	複合酸化物 A7	0.406	0.597	0.003	0.007	0.513
実施例 8	複合酸化物 B1	0.800	0.003	0.203	0.008	0.516
実施例 9	複合酸化物 B2	0.600	0.003	0.403	0.009	0.519
実施例 10	複合酸化物 B3	0.406	0.003	0.597	0.010	0.520
実施例 11	複合酸化物 C1	0.406	0.300	0.300	0.008	0.517
実施例 12	複合酸化物 C2	0.606	0.200	0.200	0.007	0.514
比較例 1	複合酸化物 X1	1.003	0	0.003	0.006	0.511
比較例 2	複合酸化物 X2	1.003	0.003	0	0.008	0.512
比較例 3	複合酸化物 X3	0.403	0.600	0.003	0.006	0.511
比較例 4	複合酸化物 X4	0.403	0.003	0.600	0.009	0.519
比較例 5	複合酸化物 X5	0.400	0.303	0.303	0.008	0.517
比較例 6	複合酸化物 X6	0.600	0.200	0.200	0.001	0.389

尚、表1のとおり、複合酸化物A2～C2及び複合酸化物X1～X5のLi層の遷移金属占有率 $e$ は、すべて0.006以上であり、強度比Rはすべて0.510以上となっている。

(電池のサイクル特性) 次に、上記各複合酸化物を用いて、上記実施例1と同様にして電池を作製し、電池のサイクル特性を比較した。この時の実験条件は、充電電流 $0.15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ で充電終止電圧4.2Vまで充電させた後、放電電流 $0.15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ で放電終止電圧2.8Vまで放電させるというものである。そして、50サイクル後の容量維持率を求めた。

【0032】 この結果を、表2に示す。

【0033】

【表2】

電池	正極活物質	容量維持率 (%)
実施例 1	複合酸化物 A1	95.0
実施例 2	複合酸化物 A2	95.7
実施例 3	複合酸化物 A3	96.6
実施例 4	複合酸化物 A4	97.2
実施例 5	複合酸化物 A5	97.5
実施例 6	複合酸化物 A6	96.7
実施例 7	複合酸化物 A7	95.2
実施例 8	複合酸化物 B1	95.1
実施例 9	複合酸化物 B2	95.2
実施例 10	複合酸化物 B3	95.8
実施例 11	複合酸化物 C1	96.9
実施例 12	複合酸化物 C2	96.7
比較例 1	複合酸化物 X1	90.0
比較例 2	複合酸化物 X2	80.1
比較例 3	複合酸化物 X3	92.0
比較例 4	複合酸化物 X4	91.9
比較例 5	複合酸化物 X5	92.0
比較例 6	複合酸化物 X6	90.1

これより、実施例1(複合酸化物A1)の50サイクル後の放電容量維持率は95.0%であることが理解される。また、実施例2～12の50サイクル後の容量維持率はすべて95%以上となった。特にCo置換量が0.20～0.50の範囲内である複合酸化物(A3、A4、A5、A6、C1、C2)の容量維持率は良好であった。

【0034】 尚、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ において、コバルト含有量については、実施例1(複合酸化物A1)と比較例1(複合酸化物X1)の比較より、コバルト量 $c$ を0

より大、即ちコバルトを含有させることが必須である。

また、コバルト量の上限值としては、実施例7（複合酸化物A7）と比較例3（複合酸化物X3）の比較より、0.6より小さくすることが必要となる。この結果、コバルト量（モル比）は $0 < d < 0.60$ の範囲となる。

【0035】次に、マンガン量について観察すると、実施例1（複合酸化物A1）と比較例2（複合酸化物X2）の対比より、マンガン量dの下限が0より大、即ちマンガンを含有させることが必須である。また、マンガン量の上限としては、実施例10（複合酸化物B3）と比較例4（複合酸化物X4）の比較より、0.6より小さくさせることが必須である。この結果、マンガン量（モル比）は $0 < c < 0.60$ の範囲となる。

【0036】更に、上記組成式において、実施例11（複合酸化物C1）と比較例5（複合酸化物X5）の比較よりコバルト量cとマンガン量dとの和が、0.6以下とすることが本発明において必須である。従って、組成式において、 $0 < c + d \leq 0.6$ とする必要がある。

【0037】一方、比較例1～比較例6の50サイクル後の容量維持率は92%以下であった。これより、本発明に関わる複合酸化物の秀逸性が理解される。

（実験2）この実験2では、コバルト及びマンガンの使用量を固定しニッケル量を変化させ正極活物質を準備し、遷移金属占有率e及び強度比Rの値を変化させ、電池を作製した。

【実施例13～17】複合酸化物の原料として、硝酸ニッケル（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ）と硫酸コバルト（ $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ ）と酢酸マンガ（ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）を1.144：0.003：0.003のモル比で混合した。この混合物を、50体積%のエチルアルコール水溶液に入れて激しく撹拌した。そして、30体積%のアンモニア水を加えて沈殿物を得て、その沈殿物と硝酸リチウム（ $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ）を1.150：0.850で混合し、その混合物を酸素雰囲気中で750℃で12時間焼成し、400℃までの冷却速度が0.8℃/minの速度で冷却して複合酸化物D1を\*

\*得た。これと同様の手順により原料のニッケル/コバルト/マンガン混合比及び遷移金属沈殿物と硝酸リチウム（ $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ）の混合比（モル比）のみを1.124：0.003：0.003と1.130：0.870、1.094：0.003：0.003と1.100：0.900、1.044：0.003：0.003と1.050：0.950、1.014：0.003：0.003と1.020：0.980と変化させて、複合酸化物D2、複合酸化物D3、複合酸化物D4、複合酸化物D5を得た。

【比較例7、8】複合酸化物の原料として、硝酸ニッケル（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ）と硫酸コバルト（ $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ ）と酢酸マンガ（ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）を1.150：0.003：0.003のモル比で混合した。この混合物を、50体積%のエチルアルコール水溶液に入れて激しく撹拌した。そして、30体積%のアンモニア水を加えて沈殿物を得て、その沈殿物と硝酸リチウム（ $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ）を1.156：0.844で混合し、その混合物を酸素雰囲気中で750℃で12時間焼成し、400℃までの冷却速度が0.8℃/minの速度で冷却して複合酸化物Y1を得た。これと同様の手順により原料のニッケル/コバルト/マンガン混合比及び遷移金属沈殿物と硝酸リチウム（ $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ）の混合比のみを0.999：0.003：0.003と1.005：0.995と変化させて、複合酸化物Y2を得た。

【0038】上記複合酸化物をそれぞれ粉末X線回折測定で分析したところ、すべての複合酸化物は単相の六方晶を有しLi層を有する層状化合物であった。また更に、各複合酸化物の結晶構造パラメータを、上記実施例1と同様な手法で解析した。

【0039】この結晶構造のパラメータの測定結果を、表3に併せて示す。複合酸化物D1～D5のLi層の遷移金属占有率eは、すべて0.006～0.150の範囲内であり、強度比Rはすべて0.510～0.700の範囲内であった。

【0040】

【表3】

電池	正極活物質	遷移金属混合比			遷移金属占有率 e	強度比 R
		Ni	Co	Mn		
比較例 7	複合酸化物 Y1	1.150	0.003	0.003	0.157	0.726
実施例 13	複合酸化物 D1	1.144	0.003	0.003	0.150	0.700
実施例 14	複合酸化物 D2	1.124	0.003	0.003	0.130	0.670
実施例 15	複合酸化物 D3	1.094	0.003	0.003	0.102	0.631
実施例 16	複合酸化物 D4	1.044	0.003	0.003	0.062	0.584
実施例 17	複合酸化物 D5	1.014	0.003	0.003	0.020	0.530
実施例 1	複合酸化物 A1	1.000	0.003	0.003	0.006	0.510
比較例 8	複合酸化物 Y2	0.999	0.003	0.003	0.005	0.507

次に、上記各複合酸化物D1～D5を用い、実施例1と同様な手法で正極を作製し、リチウム二次電池を作製し、電池50サイクル後のサイクル特性を比較した。この時の実験条件は、上記実験1と同一である。

【0041】この結果を、表4に示す。

【0042】

【表4】

電池	正極活物質	容量維持率 (%)
比較例7	複合酸化物Y1	92.0
実施例13	複合酸化物D1	95.1
実施例14	複合酸化物D2	96.5
実施例15	複合酸化物D3	97.4
実施例16	複合酸化物D4	97.3
実施例17	複合酸化物D5	96.5
実施例1	複合酸化物A1	95.0
比較例8	複合酸化物Y2	91.9

実施例13（複合酸化物D1）～17（複合酸化物D5）の50サイクル後の容量維持率はすべて95%以上であった。特にLi層の遷移金属占有率 $e$ が0.020～0.130の範囲内である複合酸化物と、強度比 $R$ が0.530～0.670の範囲内である複合酸化物との容量維持率は良好であった。

【0043】これは、リチウム層の遷移金属占有率 $e$ が0.006～0.150の場合では、充放電試験の際に伴う正極活物質の結晶構造の変化が小さくなったためと考えられる。

【0044】尚、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ において、実施例13（複合酸化物D1）と比較例7（複合酸化物Y1）の対比よりニッケル量 $b$ の上限は1.15より小さくする必要があり、ニッケル量 $b$ とコバルト量 $c$ とマンガン量 $d$ との和を1.15以下にする必要がある。

【0045】以上の事実から、組成式が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  ( $0.1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ ,  $0 < d < 0.60$ )

10

\*  $< 0.60$ の範囲（モル比）であって、更に $1.00 \leq b+c+d \leq 1.15$ ,  $0 < c+d \leq 0.60$ である）で表され、Li（リチウム）層の遷移金属占有率 $e$ が $0.006 \leq e \leq 0.150$ の範囲内であること、もしくは、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$  ( $0.40 \leq b < 1.15$ ,  $0 < c < 0.60$ ,  $0 < d < 0.60$ の範囲である）の(012)面のCuK $\alpha$ でのX線回折ピークと(006)面のX線回折ピークとの合計強度の、(101)面のX線回折ピークの強度に対する強度比 $R$ が $0.510 \leq R \leq 0.700$ の範囲内であることを特徴とする正極活物質を使用することにより、非水系電解液二次電池のサイクル特性が向上した。

【発明の詳細な説明】

以上詳述したとおり、本発明によれば容量維持率が高くサイクル特性の良好な非水系電解液二次電池及びその正極活物質を提供することができ、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

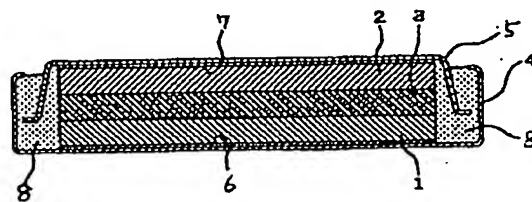
【図1】本発明の電池の内部構造を示した断面図である。

【符号の説明】

20

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07  
AL12 AM03 AM04 AM05 BJ03  
HJ01 HJ02 HJ13